


MOISTURE-CURABLE COMPOSITION**Publication number:** JP2001172515 (A)**Publication date:** 2001-06-26**Inventor(s):** OKADA TAKAYUKI; NAKAMURA HIROMASA; TABUCHI
HITOSHI; MORI KIYOMI**Applicant(s):** NITTO KASEI CO LTD**Classification:****- international:** C08K5/57; C08K5/5419; C08L101/00; C08L101/02;
C08L101/16; C08K5/00; C08L101/00; (IPC1-7): C08L101/16;
C08K5/57**- European:****Application number:** JP19990362936 19991221**Priority number(s):** JP19990362936 19991221**Also published as:** JP3449956 (B2)**Abstract of JP 2001172515 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a modified-silicone-based moisture-curable composition of which the stability of a cure catalyst is excellent. **SOLUTION:** This composition mainly comprises (A) 100 pts.wt. silyl-group- containing organic polymer having at least one silicon atom bonded to a hydrolyzable group at the molecular end or in the side chain and (B) 0.1-10 pts.wt. cure catalyst, provided the catalyst is a mixture comprising 80-50 wt.% dialkyltin compound and 20-50 wt.% silicate compound.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-172515

(P2001-172515A)

(43)公開日 平成13年6月26日(2001.6.26)

(51)Int.Cl.

識別記号

FI

ページ(参考)

C08L 101/16

C08K 5/57

4J002

C08K 5/57

C08L 101/00

審査請求 有 請求項の数3 OL (全9頁)

(21)出願番号

特願平11-362936

(22)出願日

平成11年12月21日(1999.12.21)

(71)出願人 000227342

日東化成株式会社

大阪府大阪市東淀川区西淡路3丁目17番14号

(72)発明者 岡田 貴之

大阪府大阪市東淀川区西淡路3丁目17番14号 日東化成株式会社内

(72)発明者 中村 博征

大阪府大阪市東淀川区西淡路3丁目17番14号 日東化成株式会社内

(74)代理人 100065226

弁護士 朝日奈 宗太 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 湿気硬化性組成物

(57)【要約】

【課題】 硬化触媒の安定性が優れた変性シリコン系湿気硬化性組成物を提供する。

【解決手段】 分子末端又は側鎖に、加水分解性基と結合した珪素原子を1分子中に少なくとも1個有するシリル基含有有機重合体(A)100重量部と硬化触媒

(B)0.1~10重量部を主要成分とする組成物において、硬化触媒(B)が、ジアルキル錫化合物8.0~50重量%とシリケート化合物20~50重量%との混合物であることを特徴とする湿気硬化性組成物。

(2)

特開2001-172515

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子末端又は側鎖に、加水分解性基と結合した珪素原子を1分子中に少なくとも1個有するシリル基含有有機重合体 (A) 100重量部と硬化触媒 (B) 0.1～10重量部を主要成分とする組成物において、硬化触媒 (B) が、ジアルキル錫化合物80～50重量%とシリケート化合物20～50重量%との混合物であることを特徴とする湿気硬化性組成物。

【請求項2】 ジアルキル錫化合物が一般式 (1) :

$R^1_n Sn X_m$ (1)
(式中、 R^1 は炭素原子数1～12の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基であり、 X は炭素原子数1～18の直鎖状または分岐鎖状のアルコキシル基、オルガノシリケート基、炭素原子数1～8の直鎖状または分岐鎖状のアセト酢酸アルキルエステル基、アセチルアセトン基よりなる群から選択される基である) で表される化合物である請求項1記載の湿気硬化性組成物。

【請求項3】 シリケート化合物が一般式 (2) :

$R^2_m Si (OR^3)_4-m$ (2)
(式中、 R^2 および R^3 はそれぞれ独立に炭素数1～4の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基であり、 m 個の R^2 、 $(4-m)$ 個の R^3 は同一であっても異なってもよく、 m は0～3の整数である) で表される化合物またはその加水分解物である請求項1記載の湿気硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、硬化触媒の安定性が優れた湿気硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 1液型の湿気硬化性ゴムとしては、シリコン系ゴム、ウレタン系ゴム、ポリサルファイド系ゴム等が知られている。1液型の湿気硬化性ゴムは、一般に硬化が速く、2液型のものに比べ液の混合調整等の必要がない等、作業性の点で優れている。

【0003】 しかし、シリコン系ゴムのものは、周囲への汚染の可能性、表面への塗装性の点で問題があり、ウレタン系ゴムのものは、貯蔵安定性、耐候性、耐発泡性、変色等の点で問題がある。さらに、ポリサルファイド系ゴムについても、硬化性、周囲への汚染の可能性の点で問題がある。

【0004】 変成シリコン系ゴムは、ポリエーテル等を主鎖とする架橋可能な加水分解性珪素官能基を有する重合体であり、硬化触媒を用いて密封下では長期間安定であるが、湿気にさらすと急速に硬化してゴム状物質に変わる1液型組成物である (特公昭62-35421号公報、特開昭61-141761号公報、特開平1-58219号公報)。この重合体は、ポリウレタン系に比べ貯蔵安定性、耐候性、耐発泡性、耐変色性が良好であり、ポリサルファイド系に比べ、硬化性に優れ、周囲へ

の汚染性が少なく、毒性がない。また、通常のシリコン系に比べ周囲への汚染性が少なく、表面への塗装性が良好である。この加水分解性珪素官能基を有する重合体の硬化触媒として、チタン酸エステル化合物、錫カルボン酸塩化合物、アミン化合物等が知られているが、一般的には、ジアルキル錫化合物が硬化触媒として主に使用されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしこれらのジアルキル錫化合物は、水分に対して安定性が十分でなく、組成物の貯蔵安定性および接着性、耐水性が著しく劣り、プライマー等を使用する必要があった。

【0006】

【課題を解決するための手段】 そこで、本発明者らは、取り扱い性、安定性に優れた硬化触媒およびこれを主成分とする変性シリコン系湿気硬化性組成物について検討し、本発明に至った。

【0007】 すなわち請求項1に係る発明は、分子末端又は側鎖に、加水分解性基と結合した珪素原子を1分子中に少なくとも1個有するシリル基含有有機重合体 (A) 100重量部と、硬化触媒 (B) 0.1～10重量部を主要成分とする組成物において、硬化触媒 (B) が、ジアルキル錫化合物80～50重量%とシリケート化合物20～50重量%との混合物であることを特徴とする湿気硬化性組成物に関する。

【0008】 さらに請求項2に係る発明は、ジアルキル錫化合物が一般式 (1) :

$R^1_n Sn X_m$ (1)

(式中、 R^1 は炭素原子数1～12の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基であり、 X は炭素原子数1～18の直鎖状または分岐鎖状のアルコキシル基、オルガノシリケート基、炭素原子数1～8の直鎖状または分岐鎖状のアセト酢酸アルキルエステル基、アセチルアセトン基よりなる群から選択される基である) で表される化合物である請求項1記載の湿気硬化性組成物に関する。

【0009】 さらに請求項3に係る発明は、シリケート化合物が一般式 (2) :

$R^2_m Si (OR^3)_4-m$ (2)

(式中、 R^2 および R^3 はそれぞれ独立に炭素数1～4の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基であり、 m 個の R^2 、 $(4-m)$ 個の R^3 は同一であっても異なってもよく、 m は0～3の整数である) で表される化合物またはその加水分解物である請求項1記載の湿気硬化性組成物に関する。

【0010】

【発明の実施の形態】 本発明に用いる有機重合体 (A) は、分子末端又は側鎖に加水分解性基と結合した珪素原子 (以下、加水分解性基と結合した珪素基という場合がある) を1分子中に少なくとも1個有するシリル基含有有機重合体であり、その主鎖としては、アルキレンオキ

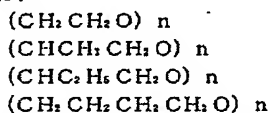
(3)

特開2001-172515

3

4

シド重合体ないしポリエーテル、エーテル・エステルブロック共重合体等が挙げられる。また、エチレン性不飽和化合物、ジエン系化合物の重合体等が挙げられる。前記アルキレンオキシド重合体ないしポリエーテルとしては、



等の繰り返し単位を有するものが例示される。ここでnは、2以上の整数である。

【0011】また、エチレン性不飽和化合物、ジエン系化合物の重合体としては、エチレン、プロピレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、酢酸ビニル、アクリロニトリル、スチレン、イソブチレン、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン等の単独重合体またはこれらの2種以上の共重合体等が挙げられる。より具体的には、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、エチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、ポリイソブレン、スチレン-イソブレン共重合体、イソブチレン-イソブレン共重合体、ポリクロロブレン、スチレン-クロロブレン共重合体、アクリロニトリル-クロロブレン共重合体、ポリイソブチレン、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル等が挙げられる。

【0012】加水分解性基と結合した珪素基は、湿気や架橋剤の存在下、必要に応じて触媒等を使用することにより縮合反応を起こす基のことである。具体的には、ハロゲン化シリル基、アルコキシシリル基、アルケニルオキシシリル基、アシロキシシリル基、アミノシリル基、アミノオキシシリル基、オキシムシリル基、アミドシリル基等が挙げられる。ここで、1つの珪素原子に結合したこれら加水分解性基の数は1~3の範囲から選択される。また1つの珪素原子に結合した加水分解性基は1種であってもよく、複数種であってもよい。さらに加水分解性基と非加水分解性基が1つの珪素原子に結合していてもよい。加水分解性基と結合した珪素基としては、取り扱いが容易である点で、特にアルコキシシリル基（モノアルコキシシリル基、ジアルコキシシリル基、トリアルコキシシリル基を含む）が好ましい。加水分解性基と結合した珪素基は、重合体分子の末端に存在していても、側鎖に存在していてもよい。加水分解性基と結合した珪素基は、重合体の1分子当たり少なくとも1個あればよいが、硬化速度、硬化物性の点からは、1分子当たり平均して1.5個以上あるのが好ましい。加水分解性基と結合した珪素基を前記主鎖重合体に結合させる方法としては公知の方法が採用できる。

【0013】本発明で用いる有機重合体（A）の分子量

は、特に制約はないが、過度に高分子のものは高粘度であり、硬化性組成物とした場合に使用上困難となるから、数平均分子量として3000以下が望ましい。このような有機重合体は、公知の方法によって製造することができるが、鍾淵化学工業（株）製のカネカMSポリマー等の市販品を使用してもよい。

【0014】本発明に用いる硬化触媒（B）としては、ジアルキル錫化合物とシリケート化合物の混合物が好ましく使用される。ここでジアルキル錫化合物とシリケート化合物の混合比は、両者の合計量に対して、ジアルキル錫化合物80~50重量%、シリケート化合物20~50重量%である。シリケート化合物が、20重量%未満であると触媒および硬化性組成物の安定化効果が十分でなく、一方50重量%より多く添加してもそれ以上の効果は表れない。

【0015】ジアルキル錫化合物としては、ジアルキル錫ジカルボキシレート、ジアルキル錫ジアルコキシライド、ジアルキル錫ビス（トリアルコキシシリケート）、ジアルキル錫ビス（モノアルキルジアルコキシシリケート）、ジアルキル錫ビス（ジアルキルモノアルコキシシリケート）、ジアルキル錫ビス（トリアルキルシリケート）、ジアルキル錫ビス（アセチルアセトナート）、ジアルキル錫ビス（アルキルアセトアセテート）等が挙げられるが、好ましくは、ジアルキル錫ジアルコキシライド、ジアルキル錫ビス（トリアルコキシシリケート）、ジアルキル錫ビス（モノアルキルジアルコキシシリケート）、ジアルキル錫ビス（ジアルキルモノアルコキシシリケート）、ジアルキル錫ビス（トリアルキルシリケート）、ジアルキル錫ビス（アセチルアセトナート）、ジアルキル錫ビス（アルキルアセトアセテート）等である。

【0016】中でも、一般式（1）で表わされるジアルキル錫化合物が好ましい。一般式（1）において、R¹で表わされる炭素原子数1~12の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、2-エチルヘキシル、ラウリル等が挙げられる。Xで表わされる炭素原子数1~18の直鎖状または分岐鎖状のアルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、s-ブトキシ、t-ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、ラウリルオキシ、ステアリルオキシ等が挙げられる。Xで表わされるオルガノシリケート基としては、トリアルコキシシリケート、モノアルキルジアルコキシシリケート、ジアルキルモノアルコキシシリケート、トリアルキルシリケート等が挙げられる。ここで、アルコキシ基としては炭素原子数1~4のアルコキシ基が好ましく、具体的にはメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキ

(4)

特開2001-172515

5

シ、プトキシ、イソプトキシ、s-プトキシ、t-プトキシ等が挙げられ、アルキル基としては炭素原子数1~4のアルキル基が好ましく、具体的にはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル等が挙げられる。Xで表わされるアセト酢酸アルキルエステル基とは、アセト酢酸アルキルエステル中の2位のメチレン基の水素原子が1個取れた構造の1価の基を意味する。アセト酢酸アルキルエステルにおける炭素原子数1~8の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、2-エチルヘキシル等が挙げられる。Xで表わされるアセチルアセトン基とは、アセチルアセトン中のメチレン基の水素原子が1個取れた構造の1価の基を意味する。

【0017】一般式(1)で示されるジアルキル錫ジアルコキシドとしては、具体的には、ジメチル錫ジメトキシド、ジメチル錫ジエトキシド、ジメチル錫ジプロポキシド、ジメチル錫ジブトキシド、ジメチル錫ビス(2-エチルヘキシルオキシド)、ジメチル錫ジラウリルオキシド、ジメチル錫ジステアリルオキシド、ジブチル錫ジメトキシド、ジブチル錫ジエトキシド、ジブチル錫ジプロポキシド、ジブチル錫ジブトキシド、ジブチル錫ビス(2-エチルヘキシルオキシド)、ジブチル錫ジラウリルオキシド、ジブチル錫ジステアリルオキシド、ジオクチル錫ジメトキシド、ジオクチル錫ジブトキシド、ジオクチル錫ビス(2-エチルヘキシルオキシド)、ジオクチル錫ジラウリルオキシド、ジオクチル錫ジステアリルオキシド、ジラウリル錫ジメトキシド、ジラウリル錫ジエトキシド、ジラウリル錫ジプロポキシド、ジラウリル錫ジブトキシド、ジラウリル錫ビス(2-エチルヘキシルオキシド)、ジラウリル錫ジラウリルオキシド、ジラウリル錫ジステアリルオキシド等が挙げられる。これらのジアルキル錫ジアルコキシドは、ジアルキル錫オキシドと相当するアルコールを窒素雰囲気下で加熱して反応させることで得られる。また、ジアルキル錫オキシドとフタル酸オクチルやラウリン酸エチル等のエステル化合物とを窒素雰囲気下で加熱して反

【0018】一般式(1)で表されるジアルキル錫ビス(トリアルコキシシリケート)としては、具体的には、ジメチル錫ビス(トリメトキシシリケート)、ジメチル錫ビス(トリエトキシシリケート)、ジメチル錫ビス(トリブトキシシリケート)、ジブチル錫ビス(トリメトキシシリケート)、ジブチル錫ビス(トリエトキシシリケート)、ジブチル錫ビス(トリブトキシシリケート)、ジオクチル錫ビス(トリメトキシシリケート)、ジオクチル錫ビス(トリエトキシシリケート)、ジオク

6

チル錫ビス(トリブトキシシリケート)、ジラウリル錫ビス(トリメトキシシリケート)、ジラウリル錫ビス(トリエトキシシリケート)、ジラウリル錫ビス(トリブトキシシリケート)等が挙げられる。

【0019】一般式(1)で表されるジアルキル錫ビス(モノアルキルジアルコキシシリケート)としては、具体的には、ジメチル錫ビス(メチルジエトキシシリケート)、ジメチル錫ビス(エチルジエトキシシリケート)、ジメチル錫ビス(ブチルジエトキシシリケート)、ジブチル錫ビス(メチルジエトキシシリケート)、ジブチル錫ビス(エチルジエトキシシリケート)、ジブチル錫ビス(ブチルジエトキシシリケート)、ジオクチル錫ビス(メチルジエトキシシリケート)、ジオクチル錫ビス(エチルジエトキシシリケート)、ジオクチル錫ビス(ブチルジエトキシシリケート)、ジラウリル錫ビス(メチルジエトキシシリケート)、ジラウリル錫ビス(エチルジエトキシシリケート)、ジラウリル錫ビス(ブチルジエトキシシリケート)等が挙げられる。

【0020】一般式(1)で表されるジアルキル錫ビス(ジアルキルモノアルコキシシリケート)としては、具体的には、ジメチル錫ビス(ジメチルエトキシシリケート)、ジメチル錫ビス(ジエチルエトキシシリケート)、ジメチル錫ビス(ジブチルエトキシシリケート)、ジブチル錫ビス(ジメチルエトキシシリケート)、ジブチル錫ビス(ジエチルエトキシシリケート)、ジブチル錫ビス(ジブチルエトキシシリケート)、ジオクチル錫ビス(ジメチルエトキシシリケート)、ジオクチル錫ビス(ジエチルエトキシシリケート)、ジオクチル錫ビス(ジブチルエトキシシリケート)、ジラウリル錫ビス(ジメチルエトキシシリケート)、ジラウリル錫ビス(ジエチルエトキシシリケート)、ジラウリル錫ビス(ジブチルエトキシシリケート)等が挙げられる。

【0021】一般式(1)で表されるジアルキル錫ビス(トリアルキルシリケート)としては、具体的には、ジメチル錫ビス(トリメチルシリケート)、ジメチル錫ビス(トリエチルシリケート)、ジメチル錫ビス(トリブチルシリケート)、ジブチル錫ビス(トリメチルシリケート)、ジブチル錫ビス(トリエチルシリケート)、ジブチル錫ビス(トリブチルシリケート)、ジオクチル錫ビス(トリメチルシリケート)、ジオクチル錫ビス(トリエチルシリケート)、ジオクチル錫ビス(トリブチルシリケート)、ジラウリル錫ビス(トリメチルシリケート)、ジラウリル錫ビス(トリエチルシリケート)、ジラウリル錫ビス(トリブチルシリケート)等が挙げられる。

【0022】これらのジアルキル錫シリケート化合物は、ジアルキル錫オキシドやジアルキル錫ジカルボキシレートとトリオルガノシリケート化合物とを窒素雰

50

(5)

特開2001-172515

7

雰囲気下で加熱して反応させることで得られる。

【0023】一般式(1)で表されるジアルキル錫ビス(アセチルアセトナート)及びジアルキル錫ビス(アルキルアセトアセテート)としては、具体的には、ジメチル錫ビス(アセチルアセトナート)、ジブチル錫ビス(アセチルアセトナート)、ジオクチル錫ビス(アセチルアセトナート)、ジラウリル錫ビス(アセチルアセトナート)等のジアルキル錫ビス(アセチルアセトナート)化合物、ジメチル錫ビス(メチルアセトアセテート)、ジメチル錫ビス(エチルアセトアセテート)、ジメチル錫ビス(ブチルアセトアセテート)、ジメチル錫ビス(オクチルアセトアセテート)、ジブチル錫ビス(メチルアセトアセテート)、ジブチル錫ビス(エチルアセトアセテート)、ジブチル錫ビス(ブチルアセトアセテート)、ジブチル錫ビス(オクチルアセトアセテート)、ジオクチル錫ビス(メチルアセトアセテート)、ジオクチル錫ビス(エチルアセトアセテート)、ジオクチル錫ビス(ブチルアセトアセテート)、ジオクチル錫ビス(オクチルアセトアセテート)、ジラウリル錫ビス(メチルアセトアセテート)、ジラウリル錫ビス(エチルアセトアセテート)、ジラウリル錫ビス(ブチルアセトアセテート)、ジラウリル錫ビス(オクチルアセトアセテート)等のジアルキル錫ビス(アルキルアセトアセテート)が挙げられる。これらのジアルキル錫ビス(アセチルアセトナート)及びジアルキル錫ビス(アルキルアセトアセテート)は、ジアルキル錫オキサイドとアセチルアセトンまたはアセト酢酸アルキルエステルを窒素雰囲気下で加熱して反応させることで得られる。

【0024】これらのジアルキル錫化合物は前記の方法のほか、他の公知の方法で製造できるが、日東化成(株)製のネオスタンU-8、ネオスタンU-100、ネオスタンU-200、ネオスタンU-220、ネオスタンU-810、ネオスタンU-820等の市販品を使用してもよい。

【0025】本発明において、前記ジアルキル錫化合物と組み合わせて使用されるシリケート化合物としては、一般式(2)で表わされるシリケート化合物およびその加水分解物が好適に使用される。一般式(2)において、 R^1 、 R^2 で表される炭素原子数1~4の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル等のアルキル基等が挙げられる。 m 個の R^1 は同一であってもよく、異なってもよい。また(4-m)個の R^2 は同一であっても、異なってもよい。

【0026】一般式(2)で表されるシリケート化合物およびその加水分解物としては、具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等のテトラアルコキシシラン、およびそれらの

8

加水分解物、トリエトキシメチルシラン、トリエトキシエチルシラン、トリエトキシプロピルシラン、トリエトキシイソプロピルシラン、トリエトキシブチルシラン等のモノアルキルトリアルコキシシラン、およびそれらの加水分解物、ジエトキシジメチルシラン、ジエトキシエチルシラン、ジエトキシジプロピルシラン、ジエトキシジイソプロピルシラン、ジエトキシジブチルシラン等のジアルキルジアルコキシシラン、およびそれらの加水分解物、エトキシトリメチルシラン、エトキシトリエチルシラン、エトキシトリプロピルシラン、エトキシトリイソプロピルシラン、エトキシトリブチルシラン等のトリアルキルモノアルコキシシラン、およびそれらの加水分解物が挙げられる。加水分解物は取扱い性及び混合のしやすさ等から5量体以下が好ましい。これらの内、テトラアルコキシシランまたはその加水分解物が好ましく、さらに好ましくはテトラエトキシシランである。

【0027】本発明の湿気硬化性組成物においては、硬化触媒(B)の含有量は、シリル基含有有機重合体

(A)100重量部に対して0.1~10重量部が好ましい。硬化触媒(B)の量が前記範囲未満では、硬化性能が不十分であり、一方前記範囲を超えると、硬化後の硬化物の復元率、耐候性等の物性が悪くなることがある。

【0028】本発明の湿気硬化性組成物には、硬化を促進し基材への密着性を良くするため、公知の種々のアミノ基置換アルコキシシラン化合物、またはその縮合物を使用することができ、具体的には、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミン、 δ -アミノブチル(メチル)ジエトキシシラン、N,N'-ビス(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミンおよびこれらの部分加水分解物等が挙げられる。

【0029】また本発明の湿気硬化性組成物には、さらに充填剤、着色剤、可塑剤、硬化促進剤、硬化遅延剤、タレ防止剤、老化防止剤、溶剤等、硬化性組成物に通常添加される添加剤を加えてもよい。例えば充填剤としては、具体的には、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、ヒュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸、クレー、焼成クレー、ガラス、ベントナイト、有機ベントナイト、シラスバルーン、ガラス繊維、石棉、ガラスフィラメント、粉碎石英、ケイソウ土、ケイ酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、二酸化チタン等が挙げられる。着色剤としては、具体的には、酸化鉄、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等が挙げられる。可塑剤としては、具体的には、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類、アジピン酸ジオクチル、コハク酸ジオクチル、コハク酸ジイソデシル、セバシン酸ジ

(6)

特開2001-172515

9

10

インデシル、オレイン酸ブチル等の脂肪族カルボン酸エステル類、ペンタエリスリトールエステル等のグリコールエステル類、リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジル等のリン酸エステル類、エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ系可塑剤、塩素化パラフィン等が挙げられる。タレ防止剤としては、具体的には、水添ヒマシ油、無水ケイ酸、有機ペントナイト、コロイド状シリカ等が使用される。また他の添加剤としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等の接着付与剤、紫外線吸収剤、ラジカル連鎖禁止剤、過酸化水素分解剤、各種の老化防止剤等が挙げられる。

【0030】

【実施例】以下に本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明の範囲はこれによって限定されるものではない。

【0031】製造例1

温度計、還流冷却器及び攪拌機を備えた500mlの四ツ口フラスコに窒素気流下で、ジブチル錫オキシド49.8g(0.2mol)、2-エチルヘキサノール52.1g(0.4mol)、及びトルエン200gを仕込み、

	C (%)	H (%)
測定値	40.5	8.2
理論値	40.6	8.2

【0034】製造例3

製造例1と同じ四ツ口フラスコにジブチル錫オキシド49.8g(0.2mol)、アセチルアセトン40.0g(0.4mol)、及びトルエン200gを仕込み、製造例1と同様に反応、処理して淡黄色透明液体C 81.1g(収率94%)を得た。この化合物は、FT-IRにてSn-O-Cの吸収(547cm⁻¹)の出現により、ジブチル錫ビス(アセチルアセトナート)の生成が確認できた。

【0035】製造例4

製造例1と同じ四ツ口フラスコにジブチル錫オキシド49.8g(0.2mol)、アセト酢酸エチル52.1g(0.4mol)、及びトルエン200gを仕込み、製造例1と同様に反応、処理して淡黄色透明液体D 98.8g(収率97%)を得た。この化合物は、FT-IRにてSn-O-Cの吸収(550cm⁻¹)の出現により、ジブチル錫ビス(エチルアセトアセテート)の生成が確認できた。

【0036】製造例5

	C (%)	H (%)
測定値	47.7	9.3
理論値	47.8	9.2

【0039】製造例7

製造例4のジブチル錫オキシドの代わりに、ジオクチル錫オキシド72.2g(0.2mol)を使用し、製造例4と同様の配合で反応、処理し、淡黄色液体G 104.3g(収率96%)を得た。この化合物は、FT-

* 込み、112℃で2時間反応させ、生成した水を共沸脱水した後、減圧下でトルエンを留去して、淡黄色透明液体A 92.4g(収率94%)を得た。この化合物は、FT-IRにてアルコールのO-Hの吸収(3300~3400cm⁻¹)の消失とSn-O-Cの吸収(605cm⁻¹)の出現により、ジブチル錫ビス(2-エチルヘキシルオキサイド)の生成が確認できた。

【0032】製造例2

製造例1と同じ四ツ口フラスコにジブチル錫オキシド49.8g(0.2mol)、酢酸24.0g(0.4mol)、及びトルエン200gを仕込み、製造例1と同様に反応処理した後、ついで正珪酸エチル(テトラエトキシシラン)83.3g(0.4mol)を仕込み、120℃にて3時間反応させ、生成した酢酸エチルを減圧留去して淡黄色透明液体B 114.7g(収率97%)を得た。この化合物は、FT-IRにて錫カルボニルの吸収(1638cm⁻¹、1559cm⁻¹)の消失と次の元素分析の結果より、ジブチル錫ビス(トリエトキシシリケート)の生成が確認できた。

【0033】

	O (%)	Si (%)	Sn (%)
測定値	21.7	9.5	20.1
理論値	21.6	9.5	20.1

※製造例1と同じ四ツ口フラスコにジブチル錫オキシド49.8g(0.2mol)、フタル酸ジオクチル156.2g(0.4mol)、及びトルエン200gを仕込み、製造例1と同様に反応、処理して淡黄色透明液体E 199.8g(収率97%)を得た。この化合物は、FT-IRにてSn-O-Cの吸収(550cm⁻¹)の出現により、ジブチル錫ジオクチルオキサイドの生成が確認できた。

【0037】製造例6

製造例2のジブチル錫オキシドの代わりに、ジオクチル錫オキシド72.2g(0.2mol)を使用し、製造例2と同様の配合で反応、処理し、淡黄色液体F 136.5g(収率97%)を得た。この化合物は、FT-IRにて錫カルボニルの吸収(1638cm⁻¹、1559cm⁻¹)の消失と次の元素分析の結果より、ジオクチル錫ビス(トリエトキシシリケート)の生成が確認できた。

【0038】

	O (%)	Si (%)	Sn (%)
測定値	17.9	8.1	17.0
理論値	18.1	8.0	16.9

IRにてSn-O-Cの吸収(547cm⁻¹)の出現により、ジオクチル錫ビス(エチルアセトアセテート)の生成が確認できた。

【0040】製造例8

製造例2のジブチル錫オキシドの代わりに、ジメチル錫

(7)

特開2001-172515

11

オキシド33.0g(0.2mol)を使用し、製造例2と同様の配合で反応、処理し、淡黄色液体H99.4g(収率98%)を得た。この化合物は、FT-IRにて錫カルボニルの吸収(1638cm⁻¹、1559cm⁻¹)

	C (%)	H (%)
測定値	33.2	7.3
理論値	33.2	7.1

12

*⁻¹)の消失と次の元素分析の結果よりジメチル錫ビス(トリエトキシシリケート)の生成が確認できた。
[0041]

	O (%)	Si (%)	Sn (%)
測定値	25.1	11.1	23.3
理論値	25.2	11.1	23.4

【0042】実験例1~12および比較実験例1~8
＜触媒の安定性試験＞製造例1~8で得られた錫化合物A~Hのそれぞれ50重量部に対し、正珪酸エチル(テトラエトキシシラン)50重量部を混合したもの(実験例1、3、5、7、9~12)、および製造例1~4で得られた錫化合物A~Dのそれぞれ50重量部に対し、エチルシリケート40(多摩化学工業(株)製ポリ珪酸エチルエステル(4~5量体))50重量部を混合したもの(実験例2、4、6、8)、並びに比較例として製造例1~8で得られた錫化合物A~Hにテトラエトキシ※

※シラン、エチルシリケート40を添加しないもの(比較実験例1~8)を、透明なガラス瓶に入れ、室温にて静置して、状態を経時にて比較した。状態の判定は下記の基準に基づいて行った。結果を表1に示す。

○: クリアーな状態。

△: 増粘または白濁が生じた。

×: ゲル化または沈殿が生じた。

【0043】

【表1】

	配合割合(重量部数)			外 観								
	錫化合物	正珪酸エチル	エチルシケート40	1日後	3日後	5日後	7日後	14日後	1ヵ月後	2ヵ月後	3ヵ月後	
実験例1	錫化合物A	50	50	○	○	△	△	×	×	×	×	
実験例2	錫化合物A	50	-	○	○	△	△	×	×	×	×	
実験例3	錫化合物B	50	50	○	○	○	○	○	○	○	○	
実験例4	錫化合物B	50	-	○	○	○	○	○	○	○	○	
実験例5	錫化合物C	50	50	○	○	○	○	△	△	△	△	
実験例6	錫化合物C	50	-	○	○	○	○	○	△	△	△	
実験例7	錫化合物D	50	50	○	○	△	△	×	×	×	×	
実験例8	錫化合物D	50	-	○	○	△	△	×	×	×	×	
実験例9	錫化合物E	50	50	○	○	○	○	○	○	○	○	
実験例10	錫化合物F	50	50	○	○	○	○	○	○	○	○	
実験例11	錫化合物G	50	50	○	○	△	△	×	×	×	×	
実験例12	錫化合物H	50	50	○	○	○	○	○	○	○	○	
比較実験例1	錫化合物A	100	-	△	×	×	×	×	×	×	×	
比較実験例2	錫化合物B	100	-	○	○	○	○	○	○	△	△	
比較実験例3	錫化合物C	100	-	○	○	○	○	○	×	×	×	
比較実験例4	錫化合物D	100	-	△	×	×	×	×	×	×	×	
比較実験例5	錫化合物E	100	-	○	○	○	○	○	△	×	×	
比較実験例6	錫化合物F	100	-	○	○	○	○	○	○	△	△	
比較実験例7	錫化合物G	100	-	△	×	×	×	×	×	×	×	
比較実験例8	錫化合物H	100	-	○	○	○	○	○	○	△	△	

【0044】実験例1~12および比較例1~8

実験例1、2、7、8、11及び比較例1、4、7は安定性試験3日終了後の触媒を、実験例5、6及び比較例3は安定性試験21日終了後の触媒を、実験例3、4、9、10、12及び比較例2、5、6、8は安定性試験3ヵ月終了後の触媒を各種材料と表2に示す配合比で室温25℃、湿度60%の恒温室にて混練した後放置し、スナップタイム(半ゲル化状になるまでの時間)とタックフリータイム(表面タックのなくなるまでの時間)を測定した。結果を表2に示す。表2における材料は次ぎ

40 のものを表す。

【0045】MSポリマーS303:加水分解性珪素基を含む重合体(姫瀬化学工業(株)製)
ノクラックNS-6:老化防止剤(大内新興化学工業(株)製)

DOP: ジオクチルフタレート

A-1100: アミノ基置換アルコキシシラン化合物(日本ユニカー(株)製)

【0046】

【表2】

(8)

特開2001-172515

組成成分	実例 13												実例 14											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8				
組成成分	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100				
MSネリ-S203	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100				
遮熱剤	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120				
二酸化チタン	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20				
水素化ナトリウム	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4				
(費)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5				
シリケート	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2				
シリケート	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50				
シリケート	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5				
シリケート	6																							
シリケート		6																						
シリケート			6																					
シリケート				6																				
シリケート					6																			
シリケート						6																		
シリケート							6																	
シリケート								6																
シリケート									6															
シリケート										6														
シリケート											6													
シリケート												6												
シリケート													6											
シリケート														6										
シリケート															6									
シリケート																6								
シリケート																	6							
シリケート																		6						
シリケート																			6					
シリケート																				6				
シリケート																								
シリケート																								
シリケート																								
シリケート																								
シリケート																								
シリケート																								
シリケート																								
シリケート																								
シリケート																								
シリケート																								
シリケート																								
シリケート																								
シリケート																								
シリケート																								
シリケート																								
シリケート																								
シリケート																								
シリケート																								
シリケート																								
シリケート																								
シリケート																								
シリケート																								
シリケート																								
シリケート																								
シリケート																								
シリケート																								
シリケート																								
シリケート																								
シリケート																								
シリケート																								
シリケート																								
シリケート																								
シリケート																								
シリケート																								
シリケート							</																	

【0047】表1、表2から明らかなように、本発明のジアルキル錫化合物とシリケート化合物からなる触媒を使用する硬化性組成物（実施例1～12）は、触媒としてジアルキル錫化合物のみを含有する硬化性組成物（比較例1～8）に比べ、空气中で安定であり、長期間触媒

活性が失活しないことがわかる。

【0048】

【発明の効果】本発明の湿気硬化性組成物は空气中で長期間触媒活性が失われず、シーリング剤、コーティング剤、弾性接着剤として有用である。

(9) |

特開 2001-172515

フロントページの続き

(72)発明者 田淵 均
大阪府大阪市東淀川区西淡路3丁目17番14
号 日東化成株式会社内

(72)発明者 毛利 喜代美
大阪府大阪市東淀川区西淡路3丁目17番14
号 日東化成株式会社内
Fターム(参考) 4J002 CH051 CP022 CP032 CP181
EZ016 EZ036 EZ046 EZ056
FD146

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-172515

(43)Date of publication of application : 26.06.2001

(51)Int.Cl.

C08L101/16

C08K 5/57

(21)Application number : 11-362936

(71)Applicant : NITTO KASEI CO LTD

(22)Date of filing : 21.12.1999

(72)Inventor : OKADA TAKAYUKI
NAKAMURA HIROMASA
TABUCHI HITOSHI
MORI KIYOMI

(54) MOISTURE-CURABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a modified-silicone-based moisture-curable composition of which the stability of a cure catalyst is excellent.

SOLUTION: This composition mainly comprises (A) 100 pts.wt. silyl-group- containing organic polymer having at least one silicon atom bonded to a hydrolyzable group at the molecular end or in the side chain and (B) 0.1-10 pts.wt. cure catalyst, provided the catalyst is a mixture comprising 80-50 wt.% dialkyltin compound and 20-50 wt.% silicate compound.

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] a molecular terminal — or — a side chain — hydrolytic — a basis — having joined together — a silicon atom — one — a molecule — inside — at least — one — a piece — having — a silyl group — content — organicity — a polymer — (— A —) — 100 — a weight section — a curing catalyst — (— B —) — 0.1 — ten — a weight section — a basic component — carrying out — a constituent — setting. A moisture curing nature constituent, wherein a curing catalyst (B) is a mixture of 80 to 50 % of the weight of dialkyl tin compounds, and 20 to 50 % of the weight of silicate compounds.

[Claim 2] A dialkyl tin compound is general formula (1): $R^1_2SnX_2$ (1).

(Among a formula, R^1 is straight chain shape or a branched-chain alkyl group with 1-12 carbon atoms, and) X Straight chain shape or a branched-chain alkoxyl group with 1-18 carbon atoms, a basis chosen from a group which consists of straight chain shape with an ORGANO silicate group and 1-8 carbon atoms or a branched-chain acetoacetic-acid-alkyl-ester group, and an acetylacetone group — it is — the moisture curing nature constituent according to claim 1 which is a compound expressed.

[Claim 3] A silicate compound is general formula (2): $R^2_mSi(OR^3)_{4-m}$ (2).

(Among a formula, R^2 and R^3 are straight chain shape or branched-chain alkyl groups of the carbon numbers 1-4 independently, and, respectively) m R^2 and R^3 of an individual (4-m) may be the same, or may differ from each other — m — an integer of 0-3 — it is — the moisture curing nature constituent according to claim 1 which is a compound expressed or its hydrolyzate.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001] [Field of the Invention] This invention relates to the moisture curing nature constituent excellent in the stability of a curing catalyst.

[0002] [Description of the Prior Art] As 1 liquid type moisture curing nature rubber, silicone series rubber, urethane system rubber, polysulfide system rubber, etc. are known. It is excellent that 1 liquid type moisture curing nature rubber generally has quick hardening, and does not have necessities, such as mixed adjustment of liquid, compared with a two-component thing etc. in respect of workability.

[0003] However, the thing of silicone series rubber has a problem in respect of the possibility of the contamination to the circumference, and the paintwork to the surface, and the thing of urethane system rubber has a problem in respect of storage stability, weatherability, fizz-proof, discoloration, etc. There is a problem in respect of hardenability and the possibility of the contamination to the circumference also about polysulfide system rubber.

[0004] Modified silicone system rubber is a polymer which has a hydrolytic silicon functional group which uses polyether etc. as a main chain, and for which a bridge can be constructed.

Although it is stability under seal for a long period of time using a curing catalyst, when it exposes to humidity, it is 1 liquid setup-of-tooling product which hardens quickly and changes to a rubber-like substance (JP, 62-35421 B, JP, 61-141761 A, JP, 1-58219 A).

This polymer has storage stability, weatherability, fizz-proof, and good color fastness compared with a polyurethane system, compared with a polysulfide system, it excels in hardenability, there is little stain resistance to the circumference, and there is no toxicity. There is little stain resistance to the circumference compared with the usual silicone series, and the paintwork to the surface is good. Although a titanate compound, a tin carboxylate compound, an amine compound, etc. are known as a curing catalyst of the polymer which has this hydrolytic silicon functional group, generally the dialkyl tin compound is mainly used as a curing catalyst.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, to moisture, these dialkyl tin compounds did not have enough stability, the storage stability of a constituent and the adhesive property, and the water resisting property were remarkably inferior in them, and the primer etc. needed to be used for them.

[0006]

[Means for Solving the Problem] Then, this invention persons examined a denaturation silicone series moisture curing nature constituent which makes the main ingredients a curing catalyst and this excellent in handling nature and stability, and resulted in this invention.

[0007] Namely, silyl group content organicity polymer (A) 100 weight section to which an invention concerning claim 1 has the silicon atom combined with a hydrolytic basis in [at least one] one molecule in a molecular terminal or a side chain. In a constituent which uses the curing catalyst (B) 0.1 - ten weight sections as a basic component, a curing catalyst (B) is related with a moisture curing nature constituent being a mixture of 80 to 50 % of the weight of dialkyl tin compounds, and 20 to 50 % of the weight of silicate compounds.

[0008] In an invention which furthermore relates to claim 2, a dialkyl tin compound is general formula

(1): R'_2SnX_2 (1).

(Among a formula, R^1 is straight chain shape or a branched-chain alkyl group with 1-12 carbon atoms, and) X Straight chain shape or a branched-chain alkoxy group with 1-18 carbon atoms, a basis chosen from a group which consists of straight chain shape with an ORGANO silicate group and 1-8 carbon atoms or a branched-chain acetoacetic-acid-alkyl-ester group, and an acetylacetone group — it is — it is related with the moisture curing nature constituent according to claim 1 which is a compound expressed.

[0009] An invention which furthermore relates to claim 3 — a silicate compound — general formula (2): $R^2_m Si(OR^3)_{4-m}$ (2)

(Among a formula, R^2 and R^3 are straight chain shape or branched-chain alkyl groups of the carbon numbers 1-4 independently, and, respectively) m R^2 and R^3 of an individual (4-m) may be the same, or may differ from each other — m — an integer of 0-3 — it is — it is related with the moisture curing nature constituent according to claim 1 which is a compound expressed or its hydrolyzate.

[0010]

[Embodiment of the Invention] The silicon atom which combined with the molecular terminal or the side chain the organic polymer (A) used for this invention with the hydrolytic basis. It is a silyl group content organicity polymer which it has [it may be hereafter called the silicon group combined with the hydrolytic basis] and in [at least one] one molecule, and an alkylene oxide polymer thru/or polyether, an ether ester block copolymer, etc. are mentioned as the main chain. The polymer of an ethylenic unsaturated compound and diene series, etc. are mentioned. As said alkylene oxide polymer thru/or polyether, $(CH_2CH_2O)_n$ What has repeating units, such as $n(CHCH_2CH_2O)_n$ $(CHC_2H_5CH_2O)_n$ $(CH_2CH_2CH_2CH_2O)_n$, is illustrated. n is two or more integers here.

[0011] As a polymer of an ethylenic unsaturated compound and diene series, Homopolymers, such as ethylene, propylene, acrylic ester, methacrylic acid ester, vinyl acetate, acrylonitrile, styrene, isobutylene, butadiene, isoprene, and chloroprene, or two or more sorts of these copolymers are mentioned. More specifically Polybutadiene, a styrene butadiene copolymer, An acrylonitrile butadiene copolymer, an ethylene-butadiene copolymer, Ethylene propylene rubber, an ethylene-vinylacetate copolymer, an ethylene-acrylic ester copolymer, Polyisoprene, a styrene isoprene copolymer, an isobutylene-isoprene copolymer, Polychloroprene, a styrene chloroprene copolymer, an acrylonitrile chloroprene copolymer, polyisobutylene, polyacrylic ester, polymethacrylic acid ester, etc. are mentioned.

[0012] The silicon group combined with the hydrolytic basis is a basis which causes a condensation reaction by using a catalyst etc. if needed under existence of humidity and a cross linking agent. Specifically, a halogenation silyl group, alkoxy silyl groups, an alkenyl oxyisilyl group, an acyloxy silyl group, an amino silyl group, an amino oxyisilyl group, an oxime silyl group, an amide silyl group, etc. are mentioned. Here, the number of these hydrolytic bases combined with one silicon atom is chosen from the range of 1-3. The number of the hydrolytic bases combined with one silicon atom may be one, and that of them may be [two or more]. Furthermore, the hydrolytic basis and the non-hydrolytic basis may combine with one silicon atom. As a silicon group combined with the hydrolytic basis, handling is an easy point, and especially alkoxy silyl groups (mono-alkoxy silyl groups, a dialkoxy silyl group, and the Tori alkoxy silyl groups are included) is preferred. The silicon group combined with the hydrolytic basis may exist in the end of a polymer molecule, or may exist in the side chain. Even if the silicon group combined with the hydrolytic basis has few polymers per molecule, it is preferred that it averages per molecule from a point of a cure rate and hardened material nature, and there are 1.5 or more pieces with one piece although it is good. A method publicly known as a method of combining with said main chain polymer the silicon group combined with the hydrolytic basis is employable.

[0013] Although the molecular weight of the organic polymer (A) used by this invention does not have restrictions in particular, the thing of polymers is hyperviscosity, and since it becomes difficult [a use top] when it is considered as a hardenability constituent, 30000 or less are too desirable [a thing] as a number average molecular weight. Although such an organic polymer can be manufactured by a publicly known method, commercial items, such as KANEKA MS polymer by Kaneka Corp., may be used for it.

[0014] As a curing catalyst (B) used for this invention, the mixture of a dialkyl tin compound and a

among these.

[0002]In the moisture curing nature constituent of this invention, the content of a curing catalyst (B) has 0.1 - 10 preferred weight section to silyl group content organicity polymer (A) 100 weight section. When said less than range of hardening performance is [the quantity of a curing catalyst (B)]

insufficient and it exceeds said range on the other hand, physical properties, such as recovery of the hardened material after hardening and weatherability, may worsen.

[0028]In order to promote hardening in the moisture curing nature constituent of this invention and to improve adhesion to a substrate, Can use publicly known various amino group substitution alkoxy silane compounds or the condensate of those, and specifically, gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-aminopropyl triethoxysilane, N-(trimethoxysilylpropyl) ethylenediamine, delta-aminobutyl (methyl) diethoxysilane, N,N'-bis(trimethoxysilylpropyl)ethylenediamine, these partial hydrolysates, etc. are mentioned.

[0029]Additive agents usually added by the hardenability constituent, such as a bulking agent, colorant, a plasticizer, a hardening accelerator, a concrete retarder, a dripping inhibitor, an antiaging agent, and a solvent, may be further added to the moisture curing nature constituent of this invention. As a bulking agent, specifically For example, calcium carbonate, kaolin, talc, Fumed silica, sedimentation nature silica, a silicic acid anhydride, hydrous silicic acids, clay, Calcination clay, glass, bentonite, organic bentonite, a melt balloon, glass fiber, asbestos, a glass filament, grinding quartz, diatomite, aluminum silicate, aluminum hydroxide, a zinc oxide, magnesium oxide, a titanium dioxide, etc. are mentioned. Specifically as colorant, iron oxide, carbon black, copper phthalocyanine blue, Phthalocyanine Green, etc. are mentioned. As a plasticizer, specifically Dibutyl phthalate, dioctyl phthalate, Phthalic ester, such as butylbenzyl phthalate, dioctyl adipate, Succinic acid dioctyl, succinic acid disodecyl, disodecyl sebacate, Glycol ester, such as aliphatic-carboxylic-acid ester species, such as butyl oleate, and pentaerythritol ester. Epoxy system plasticizers, such as phosphoric ester, such as triethyl phosphate and triresyl phosphate, epoxidized soybean oil, and epoxy stearic acid benzyl, a chlorinated paraffin, etc. are mentioned. Specifically as a dripping inhibitor, hydrogenation castor oil, a silicic acid anhydride, organic bentonite, colloidal silica, etc. are used. As other additive agents, adhesion grant agents, such as phenol resin and an epoxy resin, an ultraviolet ray absorbent, radical chain inhibitor, a peroxide decomposition agent, various kinds of antiaging agents, etc. are mentioned.

[0030] [Example]Although this invention is concretely explained based on an example below, the range of this invention is not limited by this.

[0031]Example of manufacture 1 thermometer, a reflux condenser, and an agitator in the 500-ml 4 Thru mouth flask which it had under a nitrogen air current, 49.8 g (0.2 mol) of dibutyltin oxide, 52.1 g (0.4 mol) of 2-ethylhexanol, And teach 200 g of toluene and it was made to react at 112 °C for 2 hours, and after carrying out azeotropy drying of the generated water, toluene was distilled off under decompression and light yellow transparent liquid A 92.4g (94% of yield) was obtained. This compound has checked generation of the dibutyl tin screw (2-ethylhexyl oxide) with the disappearance of absorption (3300-3400-cm⁻¹) of O-H of alcohol and the advent of absorption (605-cm⁻¹) of Sn-O-C in FT-IR.

[0032]In the same 4 mouth flask as the example 1 of example of manufacture 2 manufacture, 49.8 g (0.2 mol) of dibutyltin oxide, The acetic acid 24.0g (0.4 mol) and 200 g of toluene are taught, After carrying out reaction processing like the example 1 of manufacture, subsequently prepared 83.3 g (0.4 mol) of ethyl ortho silicate (tetraethoxysilane), it was made to react at 120 °C for 3 hours, decompression distilling off of the generated ethyl acetate was carried out, and light yellow transparent liquid B 114.7g (97% of yield) was obtained. This compound has checked generation of the dibutyl tin screw (TORIETOKISHI silicate) in FT-IR from the result of disappearance of absorption (1638-cm⁻¹, 1559-cm⁻¹) of tin carbonyl, and the next ultimate analysis.

[0033]

C(%) H(%) O(%) S(%) Sn(%)

Measured value 40.5 8.2 21.7 9.5 20.1 Theoretical value 40.6 8.2 21.6 9.5 20.1 [0034]49.8 g (0.2 mol) of dibutyltin oxide, 40.0 g (0.4 mol) of acetylacetone, and 200 g of toluene were taught to the same 4 mouth flask as the example 1 of example of manufacture 3 manufacture, it reacted and processed like the example 1 of manufacture, and light yellow transparent liquid C 81.1g (94% of yield) was

obtained. This compound has checked generation of the dibutyl tin screw (acetylacetone) with the advent of absorption (547-cm⁻¹) of Sn-O-C in FT-IR.

[0035]49.8 g (0.2 mol) of dibutyltin oxide, 52.1 g (0.4 mol) of ethyl acetoacetate, and 200 g of toluene were taught to the same 4 mouth flask as the example 1 of example of manufacture 4 manufacture, it reacted and processed like the example 1 of manufacture, and light yellow transparent liquid D 98.8g (97% of yield) was obtained. This compound has checked generation of the dibutyl tin screw (ethylacetoacetate) with the advent of absorption (550-cm⁻¹) of Sn-O-C in FT-IR.

[0036]49.8 g (0.2 mol) of dibutyltin oxide, 156.2 g (0.4 mol) of dioctyl phthalate, and 200 g of toluene were taught to the same 4 mouth flask as the example 1 of example of manufacture 5 manufacture, it reacted and processed like the example 1 of manufacture, and light yellow transparent liquid E 199.8g (97% of yield) was obtained. This compound has checked generation of dibutyl tin dioctyl oxide with the advent of absorption (550-cm⁻¹) of Sn-O-C in FT-IR.

[0037]Instead of the dibutyltin oxide of the example 2 of example of manufacture 6 manufacture, 72.2 g (0.2 mol) of dioctyl tin oxide was used, it reacted and processed by the same combination as the example 2 of manufacture, and light yellow fluid F 136.5g (97% of yield) was obtained. This compound has checked generation of the dioctyl tin screw (TORIETOKISHI silicate) in FT-IR from the result of disappearance of absorption (1638-cm⁻¹, 1559-cm⁻¹) of tin carbonyl, and the next ultimate analysis.

[0038]

C(%) H(%) O(%) S(%) Sn(%)

Measured value 47.7 9.3 17.9 8.1 17.0 Theoretical value 47.8 9.2 18.1 8.0 16.9 [0039]Instead of the dibutyltin oxide of the example 4 of example of manufacture 7 manufacture, 72.2 g (0.2 mol) of dioctyl tin oxide was used, it reacted and processed by the same combination as the example 4 of manufacture, and light yellow fluid G 104.3g (96% of yield) was obtained. This compound has checked generation of the dioctyl tin screw (ethylacetoacetate) with the advent of absorption (547-cm⁻¹) of Sn-O-C in FT-IR.

[0040]Instead of the dibutyltin oxide of the example 2 of example of manufacture 8 manufacture, 33.0 g (0.2 mol) of dimethyl tin oxide was used, it reacted and processed by the same combination as the example 2 of manufacture, and the light yellow fluid H99.4g (98% of yield) was obtained. This compound has checked generation of the dimethyl tin screw (TORIETOKISHI silicate) in FT-IR from the result of disappearance of absorption (1638-cm⁻¹, 1559-cm⁻¹) of tin carbonyl, and the next ultimate analysis.

[0041]

C(%) H(%) O(%) S(%) Sn(%)

Measured value 33.2 7.3 25.1 11.1 23.3 Theoretical value 33.2 7.1 25.2 11.1 23.4 [0042]the tin compounds A-H obtained in the examples 1-12 of an experiment and the example 1 of comparative experiments - the examples 1-8 of 8 (stability test of catalyst) manufacture -- to 50 weight sections, respectively, What (examples 1, 3, 5, 7, 9-12 of an experiment) mixed ethyl ortho silicate (tetraethoxysilane) 50 weight section, and tin compound A-D obtained in the examples 1-4 of manufacture -- to 50 weight sections, respectively, What (examples 2, 4, 6, and 8 of an experiment) mixed ethyl silicate 40 (poly silicic acid ethyl ester by Tama Chemicals Co., Ltd. (4 - pentamer)) 50 weight section, And what does not add a tetraethoxysilane and the ethyl silicate 40 to tin compound A-H obtained in the examples 1-8 of manufacture as a comparative example (examples 1-8 of comparative experiments) was put into the transparent glass bottle, was settled at the room temperature, and it passed through the state, and compared by the time. The judgment of the state was performed based on the following standard. A result is shown in Table 1.

O : a clear state.

** : Thickening or nebula arose.

x : Gelling or precipitate arose.

[0043]

[Table 1]

	配合割合(重量部数)		外観						
	正接酸 エチル	エチルシリ ケ-140	1日後	3日後	5日後	7日後	14日後	2カ月後	3カ月後
実施例1	50	-	○	○	△	△	×	×	×
実施例2	50	-	○	○	△	△	×	×	×
実施例3	50	-	○	○	○	○	○	○	○
実施例4	50	-	○	○	○	○	○	○	○
実施例5	50	-	○	○	○	○	○	○	△
実施例6	50	-	○	○	○	○	○	△	△
実施例7	50	-	○	○	△	△	×	×	×
実施例8	50	-	○	○	△	△	×	×	×
実施例9	50	-	○	○	○	○	○	○	○
実施例10	50	-	○	○	○	○	○	○	○
実施例11	50	-	○	○	△	△	×	×	×
実施例12	50	-	○	○	○	○	○	○	○
比較実施例1	100	-	△	×	×	×	×	×	×
比較実施例2	100	-	○	○	○	○	○	△	△
比較実施例3	100	-	○	○	○	○	×	×	×
比較実施例4	100	-	△	×	×	×	×	×	×
比較実施例5	100	-	○	○	○	○	△	×	×
比較実施例6	100	-	○	○	○	○	○	△	△
比較実施例7	100	-	△	×	×	×	×	×	×
比較実施例8	100	-	○	○	○	○	○	○	△

[0044]Examples 1-12, one to comparative example 8 Examples 1, 2, 7, 8, and 11, and the comparative examples 1, 4, and 7 the catalyst after an end for stability test three days, Examples 5 and 6 and the comparative example 3 the catalyst after the end of stability test 21 day with the compounding ratio to which Examples 3, 4, 9, 10, and 12 and the comparative examples 2, 5, 6, and 8 show the catalyst after the end of stability test three months in various materials and Table 2 The room temperature of 25 **, It was neglected after kneading in the thermostatic chamber of 60% of humidity, and a snap lost (time until it becomes a letter of half-gelling), and tack free time (time until surface tackiness is lost) were measured. A result is shown in Table 2. The material in Table 2 expresses the following thing.

[0045]MS polymer S303: The polymer containing a hydrolytic silicon group (made by Kaneka Corp.)
NOKUPAKKU NS-6 : Antitraging agent (product made from Ouchi Shinko Chemical Industry)
DOP : --- dioctyl phthalate A-1100 : Amino group substitution alkoxy silane compound (made by Nippon Unicar)

[0046]
[Table 2]

組成物	成分	(部 数)												硬化性	硬化時間 (min)	硬化率 (%)
		MSポリマー-S303	流動シリコン	水素化シリコン	シリコン樹脂	シリコン樹脂	シリコン樹脂	シリコン樹脂	シリコン樹脂	シリコン樹脂	シリコン樹脂	シリコン樹脂	シリコン樹脂			
1	100	100	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	30	250	80
2	100	100	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	40	200	60
3	100	100	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	45	200	60
4	100	100	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	45	200	60
5	100	100	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	35	180	50
6	100	100	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	35	180	50
7	100	100	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	30	220	40
8	100	100	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	40	300	50
9	100	100	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	80	230	45
10	100	100	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	45	200	60
11	100	100	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	45	200	60
12	100	100	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	50	250	50
比較実施例1	100	100	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	50	250	50
比較実施例2	100	100	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	450	120
比較実施例3	100	100	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	450	120
比較実施例4	100	100	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	450	120
比較実施例5	100	100	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	450	120
比較実施例6	100	100	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	450	120
比較実施例7	100	100	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	450	120
比較実施例8	100	100	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	450	120
比較実施例9	100	100	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	450	120
比較実施例10	100	100	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	450	120
比較実施例11	100	100	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	450	120
比較実施例12	100	100	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	450	120

[0047]The hardenability constituent (examples 1-12) which uses the catalyst which consists of the dialkyl tin compound and silicate compound of this invention so that clearly from Table 1 and Table 2. Compared with the hardenability constituent (comparative examples 1-8) which contains only a dialkyl tin compound as a catalyst, it is stable in the air and it turns out that catalytic activity is not deactivated for a long period of time.

[0048]

[Effect of the Invention]In the air, catalytic activity is not lost for a long period of time, but the moisture curing nature constituent of this invention is useful as a sealing agent, a coating agent, and elastic adhesives.

[Translation done.]